Ueber

einige neue Abkömmlinge

des

Phenanthrens u. Fluorens

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der kaiserlichen Universität Strassburg

vorgelegt von

Alexander Schmitz

aus Barmen.

Elberfeld, 1877.

Gedruckt bei Sam. Lucas.

94

Ueber

einige neue Abkömmlinge

des

Phenanthrens u. Fluorens

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der kaiserlichen Universität Strassburg

vorgelegt von

Alexander Schmitz

aus Barmen.

Elberfeld, 1877.

Gedruckt bei Sam. Lucas.

Nachfolgende Arbeit, welche ich einer hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Fittig unternommen. Ich fühle mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer für seine freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit, sowie überhaupt für die vielfache mir durch ihn zu Theil gewordene Anregung für das Studium der Chemie meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Strassburg, im Februar 1877.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547015_0091

Das von Fittig [1]) und Ostermeyer im Jahre 1873 entdeckte Phenanthren wurde aus den hochsiedenden Produkten des Steinkohlentheers durch fraktionirte Destillation gewonnen, indem der zwischen 300 — 400 Grad übergehende Theil separirt in Vorlagen aufgefangen wurde. Dieses Oel schied bei 0 Grad Krystalle ab, welche, zwischen Filtrirpapier ausgepresst und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, den constanten Schmelzpunkt 97 — 98° zeigten. Ueber diesen neuen Kohlenwasserstoff haben Fittig und Ostermeyer eine ausführliche Arbeit in den oben erwähnten Annalen geliefert und gaben demselben, zum Unterschiede von dem empirisch gleich zusammengesetzten Anthracen, den Namen Phenanthren.

Fast gleichzeitig mit Fittig und Ostermeyer wurde dasselbe von Gräbe [2]) und von Hayduck [3]), ohne die Fittig'sche Arbeit zu kennen, entdeckt. Diese Chemiker behielten jedoch den von Fittig für diesen Kohlenwasserstoff gewählten Namen „Phenanthren" bei.

Nach den von denselben angestellten Untersuchungen wurde mit Sicherheit festgestellt, dass diesem Kohlenwasserstoffe die empirische Formel $C_{14}H_{10}$ zukommt und als ein isomeres Anthracen anzusehen ist.

Während Fittig diesen Kohlenwasserstoff durch fractionirte Destillation aus dem Steinkohlentheeröl in reinem Zustande abschied, ging Gräbe von einem Rohanthracen aus, indem er die Pikrinsäureverbindung dieser Körper darstellte. Dieselbe zersetzte er mit Ammoniak, um hieraus den neuen Kohlenwasserstoff zu regeneriren. Das auf diese Weise isolirte Phenanthren reinigte er durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und fand ebenfalls den von Fittig angegebenen Schmelzpunkt 98 Grad.

Die Isolirung und weitere Reinigung von Hayduck stimmt im Allgemeinen mit der Methode Fittig's und Gräbe's überein, und glaube ich dieselbe hier nicht weiter erwähnen zu brauchen, indem ich auf die Hayduck'sche Arbeit in den Annalen hinweise.

---

[1]) Annalen der Chemie und der Pharmacie 166. 361.

[2]) 167. 131.

[3]) 167. 177.

Auf den Rath des Herrn Prof. Dr. Fittig habe ich es unternommen, ebenfalls über Phenanthren zu arbeiten, und werde ich mir erlauben, an dieser Stelle der schon von Fittig angegebenen Daten Erwähnung zu thun.

Mein Ausgangsmaterial für die Gewinnung und weitere Verarbeitung des Phenanthrens, welches Herr Professor Fittig mir zu überlassen die Güte hatte, war schon ziemlich rein, ich erhielt nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol ein Produkt, dessen Schmelzpunkt constant 98° zeigte. Dieses Material habe ich zur weiteren Verarbeitung benutzt und zuerst das Phenanthrenchinon bereitet, wobei ich nach Angabe Fittig's verfahren habe. Nämlich auf 15 Gramm Kohlenwasserstoff wurden 60 Gramm saures chromsaures Kali, 90 Gramm concentrirte rohe Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war, gesetzt und am aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler erhitzt. Die Oxydation geht sehr leicht und anfangs sogar ganz ohne Wärmezufuhr vor sich. Nach ungefähr drei- bis vierstündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet, und der oxydirte Kohlenwasserstoff setzt sich als eine zusammengeballte körnige Masse am Boden des Kolbens nieder. Man filtrirt alsdann ab und zerreibt dieselbe in einem Mörser, damit die eingeschlossene grüne Chromalaunlösung möglichst entfernt wird und wäscht gut mit Wasser nach. Um das gebildete Phenanthrenchinon von dem unzersetzten Kohlenwasserstoffe zu trennen, habe ich die Masse zu kleinen Portionen in der Kälte in einem Mörser mit saurem schwefligsaurem Natrium gerieben, abfiltrirt und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis sich aus dem Filtrat auf Zusatz einer Sodalösung kein Phenanthrenchinon mehr ausschied. Alsdann habe ich das ganze Filtrat mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium zersetzt und möglichst gut ausgewaschen. Das so erhaltene Phenanthrenchinon ist vollständig rein und zur weiteren Verarbeitung geeignet.

Ueberführung des Phenanthrenchinons in Diphensäure.

Zur Ueberführung des Phenanthrenchinons in Diphensäure habe ich dasselbe Oxydationsgemisch, wie bei der Ueberführung des Kohlenwasserstoffs in das Phenanthrenchinon, angewendet. Die Oxydation geht auch hier sehr leicht vor sich. Für eine

gute Ausbeute ist es jedoch rathsam, die Temperatur nur so hoch steigen zu lassen, dass die Flüssigkeit in kein starkes Kochen geräth, sondern leicht aufwallt. Erhitzt man stärker oder mit einem Ueberschuss von Chromsäure, so findet Zersetzung der gebildeten Diphensäure zu Kohlensäure und Wasser statt, und die nachherige Ausbeute ist eine sehr geringe. Da die Diphensäure in heissem Wasser löslich ist, filtrirt man von der grünen Chromlösung erst nach dem Erkalten ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach und trennt die erhaltene Diphensäure von dem unzersetzten Phenanthrenchinon durch Auflösen in kohlensaurem Natrium. Aus dem abfiltrirten Natriumsalz scheidet man die Diphensäure mit verdünnter Salzsäure ab. Sie setzt sich so als eine pulverige Masse zu Boden und ist zu weiteren Untersuchungen rein genug.

Ueberführung der Diphensäure in das Diphenylenketon.

Das Diphenylenketon ist aus der Diphensäure leicht zu erhalten, wenn man die getrocknete Masse, Säure und Kalk, zu gleichen Mengen innig mischt und das Gemenge in einer zweischenkligen Röhre allmählig erhitzt. Ich habe zu diesem Zwecke die mit genanntem Gemisch angefüllte Röhre in einen Verbrennungsofen gelegt, damit ich die Temperatur allmählig steigern konnte. Es destillirt zuerst ein gelb gefärbtes Oel ab, dem sich aber nach kurzer Zeit ein rother Körper beimengt, der beim Steigen der Temperatur in grösserer Menge auftritt.

Nach vollendeter Operation habe ich, um das Diphenylenketon von dem rothen Körper zu trennen, die geschmolzene Masse, welche beim Erhitzen überdestillirt war, in verdünntem Alkohol gelöst. Am vortheilhaftesten lässt sich die Trennung ausführen, wenn man einen Theil Alkohol und einen Theil Wasser nimmt.

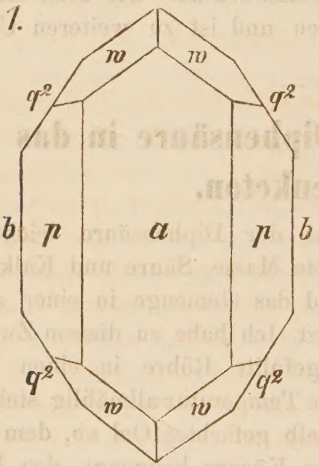
Das Diphenylenketon, in Alkohol leicht löslich, geht in Lösung, während der rothe Körper, in Alkohol schwer löslich, zurückbleibt. Nach dem Erkalten der verdünnten, wässerig alkoholischen Lösung scheidet sich das Diphenylenketon in langen gelben Nadeln ab. Um nun aber die letzten Spuren des rothen Körpers zu entfernen, war es erforderlich, das Diphenylenketon in wenig concentrirtem Alkohol zu lösen und umzukrystallisiren. Nur auf die eben beschriebene Weise war es mir möglich, vollständig

reines Diphenylenketon zu erhalten. Den Schmelzpunkt fand ich wiederholt bei 84 Grad. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in gut ausgebildeten hellgelben Tafeln.

Herr Prof. von Reusch in Tübingen hatte die Güte, diese Krystalle zu messen, und Herr Prof. Fittig war so freundlich mir die Veröffentlichung an dieser Stelle zu gestatten.

Die Krystalle gehören in das rhombische System. Die Figur 1 ist die orthographische, Figur 2 die stereographische Projektion eines Krystalls. Ein gerades rhombisches Prisma p $\{110\}$ von 119° 48′ ist in den stumpfen Kanten durch breite Flächen a (100), in den scharfen Kanten durch schmale Flächen (b 010) abgestumpft.

Fig 1.

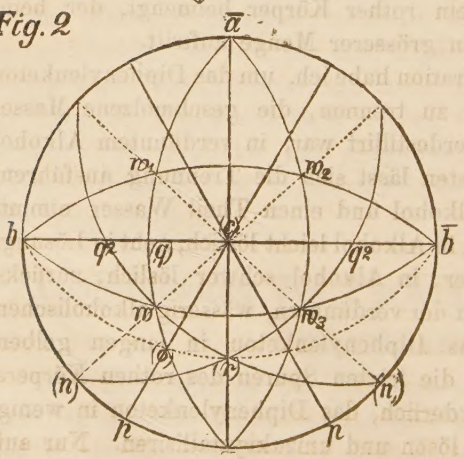


Auf die scharfen Kanten des Prisma ist ein Doma q^2 (021) gerade aufgesetzt und der spitze Winkel, unter welchem sich die nach oben verlängerten q^2 (Fig. 1) schneiden, beträgt 65° 10′. Aus den zwei angegebenen Winkeln ergiebt sich sofort das Achsenverhältniss:

$$a : b : c = 1 : 1{,}7251 : 1{,}3496.$$

Ausser den angeführten Flächen enthält jeder Krystall an beiden Enden der Hauptachse c ein rhombisches Oktaid w, dessen Indices (122) sind. Die Messung gibt nämlich (Fig. 2) die Normalenwinkel: $w\,w_1 = w_2\,w_3 = 56^0$ $w\,w_3 = w_1\,w_2 = 66^0$, wovon die mit den angegebenen Achsen und dem Indices (122) berechneten Winkel (55° 58′ 46″ und 65° 55′ 34″) nur wenig verschieden sind.

Fig. 2



Die Fläche p und q^2 sind besonders gut spiegelnd, etwas weniger die übrigen Flächen. Blätterbrüche konnten nicht aufgefunden werden.

In der Figur 2 ist noch der Zusammenhang der Krystallflächen mit einigen einfachen, aber nicht vorhandenen Flächen dargestellt, wobei die letzteren in Klammer gesetzt sind; es sind dieses die Hülfsflächen 0 (111), π (120), π_1 ($\overline{1}\overline{2}0$), q (011), r (101).

Die Zone a w w_1 schneidet c p in o, b c in q; die Zone c w trifft a b in π; Zone q^2 w schneidet a c in r, a b in π_1.

Die Ebene der optischen Achsen fällt mit der Achsenebene a b zusammen, die Achse b scheint Mittellinie und der Winkel der optischen Achsen wenig kleiner als 90″ zu sein. Wegen unvollkommener Durchsichtigkeit der Krystalle versagten die gewöhnlichen Mittel zur Bestimmung des Charakters der Doppelberechnung ihren Dienst.

Verhalten des Diphenylenketons bei der Oxydation.

Ich habe diesen Versuch ausgeführt, um zu sehen, ob das Diphenylenketon bei der Oxydation nicht eine bekannte Säure liefere, da seine Constitution eine solche Bildung zulässt. Zu diesem Zwecke habe ich ein Gramm Diphenylenketon mit 12 Gr. saurem chromsauren Kali und 18 Gramm concentrirter roher Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt war, am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt. Anfangs ist die Reaction eine sehr stürmische, welche aber bald nachlässt und dann ruhig weiter verläuft. Es entweicht hierbei eine erhebliche Menge Kohlensäure, deren Bildung ich durch Kalkwasser nachgewiesen habe. Die Entwicklung der Kohlensäure hält so lange an, bis die letzte Menge Diphenylenketon oxydirt ist. Nachdem die Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hatte, habe ich die grüngefärbte Lösung, welche beim Erkalten keine feste Substanz abschied, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und abdestillirt. Das Destillat reagirte sauer. Es musste sich mithin eine mit den Wasserdämpfen flüchtige Säure gebildet haben, welche ich durch Kochen des Destillates mit kohlensaurem Kalk in ihr Calciumsalz überführte. Die aus dem Calciumsalz ausgeschiedene Säure war in Wasser leicht löslich, zeigte den Schmelzpunkt 120° und alle sonstigen Eigenschaften der Benzoësäure. Jedoch muss ich bemerken, dass die gebildete Benzoësäure zu der angewandten Menge Diphenylenketon in verschwindend kleinem

Verhältniss stand. Ich habe dann die grüne Chromlösung zu wiederholten Malen mit gewöhnlichem Aether extrahirt, bekam aber keinen Rückstand. Es liefert das Diphenylenketon bei der Oxydation, unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, eine kleine Menge Benzoësäure.

Den chemischen Prozess könnte man durch folgende Formel veranschaulichen:

$$\left.\begin{matrix} C_6\ H_4 \\ C_6\ H_4 \end{matrix}\right\rangle CO + 14\,O = C_6\,H_5 - COOH + H_2\,O + 6CO_2.$$

Ueberführung des Diphenylenketons in die Phenylbenzoësäure.

Ich habe bei der Bildung dieser Säure nach Angabe Fittig's gearbeitet, indem ich in schmelzendes Kalihydrat nach und nach zu kleinen Portionen Diphenylenketon eingetragen habe. Die Temperatur muss dabei sehr niedrig gehalten werden, da sich sonst eine erhebliche Menge von Diphenylenketon verflüchtigt. Anfangs schwimmt das geschmolzene Diphenylenketon auf dem Aetzkali und scheint sich schwer damit verbinden zu wollen, doch plötzlich geht es Verbindung damit ein, wenn man die Masse umrührt. Sieht man, dass auf dem Aetzkali kein Oel mehr schwimmt, so ist es vortheilhaft, die Temperatur unter anhaltendem Umrühren ein wenig zu steigern. Man bemerkt alsbald, dass die zuerst schwarz-braune Masse eine immer hellere Färbung annimmt, bis schliesslich die Farbe eine matt-rothe bleibt. Meiner Erfahrung nach ist dies der geeignete Punkt die Operation zu unterbrechen, da sonst bei weiterer Einwirkung Zersetzung eintritt. Nach dem Erkalten zieht man die Schmelze mit Wasser aus und macht die Flüssigkeit soweit mit Salzsäure neutral, dass man dieselbe abfiltriren kann, falls noch unverändertes Diphenylenketon vorhanden sein sollte. Beim Lösen der Schmelze in Wasser scheidet sich eine flockige, weisse Verbindung ab, welche das Kaliumsalz der neuen Säure ist und in einer Lösung von Kalihydrat unlöslich zu sein scheint. Um aus dem Kaliumsalz der Phenylbenzoësäure die freie Säure zu erhalten, habe ich die Masse mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Sie scheidet sich dann entweder als festes weisses Pulver ab, oder in Form hellgelb gefärbter Oeltropfen, welche erst nach einiger Zeit erstarren.

Man erhält die Säure auf die eben beschriebene Weise selten ganz rein, weshalb ich mich gezwungen sah, dieselbe in ihr Baryumsalz zu verwandeln und dieses durch Umkrystallisiren zu reinigen. Es eignet sich das Baryumsalz hierzu ausgezeichnet, da es ganz charakteristische Eigenschaften besitzt, welche ich bei der Beschreibung des Baryumsalzes hervorheben werde.

Die Säure selbst ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser nur schwer löslich, leicht löslich hingegen in heissem Alkohol. Sie krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in kleinen, wasserhellen Nädelchen, welche den Schmelzpunkt 110—111 Grad zeigten.

Bevor ich nun zu der Beschreibung der Säure und Salze, nebst den Zersetzungsproducten übergehe, glaube ich es nicht unterlassen zu dürfen, eines Körpers Erwähnung zu thun, welcher sich immer aus dem Diphenylenketon beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet, wenn dasselbe nicht vollständig gereinigt ist, sondern noch Spuren des schon erwähnten rothen Körpers enthält. Diese bis jetzt noch gänzlich unbekannte Verbindung liefert ebenfalls beim Schmelzen mit Kalihydrat eine neue Säure, wie ich mich zu wiederholten Malen überzeugt habe, und muss also in dieser Beziehung dem Diphenylenketon nahe stehen, da das rothe Produkt wahrscheinlich auch 1 Molecül Kalihydrat aufnimmt und damit die neue Säure bildet.

Es tritt diese Säure allerdings immer nur in solch minimalen Mengen mit auf, dass es mir leider nicht möglich war, dieselbe eingehender zu studiren. Ich konnte bei der allzu geringen Menge, welche ich unter Händen hatte, nur den Schmelzpunkt der Säure und die Eigenschaften des Baryumsalzes, welches sich wesentlich von dem phenylbenzoësauren Baryum unterscheidet, bestimmen. Das Baryumsalz krystallisirt in kleinen warzenförmigen Aggregaten, welche, einmal aus der Lösung abgeschieden, in siedendem Wasser fast unlöslich sind, während das phenylbenzoësaure Baryum in heissem Wasser leicht löslich ist.

Die aus dem Baryumsalz mit verdünnter Salzsäure ausgeschiedene Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in siedendem Alkohol, und krystallisirt ähnlich wie die Phenylbenzoësäure in kleinen wasserhellen Nadeln. Dieselben zeigten constant den Schmelzpunkt 193°, während die Phenylbenzoësäure bei 110—111° schmilzt.

Ebenso gab sich diese Säure wieder zu erkennen, als ich aus der rohen Phenylbenzoësäure den Aethyläther darstellen

wollte. Während der phenylbenzoësaure Aethyläther in einer Kältemischung nicht erstarrte, schied sich der Aether dieser unbekannten Säure als weisse, flockige Masse ab, und war leicht aus Alkohol umzukrystallisiren. Dieser Aether zeigte den Schmelzpunkt 169—170°. Jedoch reichte auch hier wieder die erhaltene Menge zur Analyse nicht aus.

Da es nun von hohem Interesse war festzustellen, ob die Bildung dieser Säure wirklich von dem rothen Körper herrühre, oder ob sie nicht möglicher Weise ein weiteres Produkt des Diphenylenketons sei, welches sich neben Phenylbenzoësäure beim Schmelzen mit Kalihydrat aus dem Diphenylenketon bilde, habe ich die Schmelze unter denselben Verhältnissen mit vollständig reinem Diphenylenketon wiederholt. Es bildete sich hierbei keine nachweisbare Menge der eben beschriebenen Säure, sondern die Schmelze bestand nur aus Phenylbenzoësäure. Es muss also die Bildung der neuen Säure in dem rothen Produkt zu suchen sein und diesem zugeschrieben werden.

Hoffentlich wird es gelingen, diesen interessanten Körper in etwas grösserer Menge zu erhalten, und mögen dann die von mir beschriebenen Verbindungen vielleicht einen kleinen Anhaltepunkt für weitere Untersuchungen bieten.

Salze der Phenylbenzoësäure.

Phenylbenzoësaures Baryum.

Dieses Salz ist leicht zu erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Phenylbenzoësäure eine kurze Zeit mit kohlensaurem Baryum kocht. Ein sehr auffälliges und dieses Salz wohl charakterisirendes Verhalten zeigt das phenylbenzoësaure Baryum beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung. Es scheiden sich beim Verdampfen auf dem Wasserbade schon Krystalle ab, welche sich beim Erkalten der Lösung nicht vermehren.

Um dieses Verhalten des Baryumsalzes etwas genauer zu studiren, habe ich eine concentrirte Lösung dieses Salzes in ein kleines Proberöhrchen gebracht, zugekorkt und in ein Becherglas mit kaltem Wasser gestellt. Beim Erwärmen des Wassers, noch ehe dasselbe in's Sieden gerieth, schieden sich aus der Lösung dieses Salzes reichlich Krystalle ab, welche sich beim Erkalten weder sichtbar lösten noch vermehrten. Es erinnert

dieses Verhalten sehr an das des apfelsauren Kalkes. Da ich dieses Salz durch freiwilliges Verdunsten der Lösung weder unter der Luftpumpe, noch nach wochenlangem Stehen an der Luft und unter dem Exsiccator in krystallisirtem Zustande erhalten konnte, sah ich mich gezwungen, das in der Wärme ausgeschiedene Salz zur Analyse zu verwenden.

Die Analyse ergab die Formel:

$$(C_{13}\ H_9\ O_2)_2\ Ba + H_2O.$$

0.3070 Gr. trockenes Salz gaben 0. 1335 Gr $BaSO_4$.

0.2570 Gr. des bei 110° getrockneten Salzes verloren 0.0070 Gr. H_2O, gleich 2,716 % gleich 1 Mol.

Berechnet:	Gefunden:
25.80 % Ba.	25.53 % Ba.

Phenylbenzoësaures Silber.

$C_{13}\ H_9\ O_2\ Ag.$

Ich habe das phenylbenzoësaure Silber aus dem Kaliumsalz dargestellt, indem ich zu einer Lösung desselben salpetersaures Silber setzte. Es scheidet sich als eine weisse flockige Masse ab. Man kann es leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren, jedoch muss ein heftiges Kochen vermieden werden, da es sonst zu einer harten, mörtelartigen Kruste erstarrt, und in diesem Zustande in Wasser sehr schwer löslich ist. Nach dem Erkalten des Filtrates scheidet es sich in wasserhellen, nadelförmigen Krystallen ab, welche sich am Lichte bald bräunen.

Analyse.

0.2225 Gr. verloren bei 100° nicht an Gewicht und gaben 0.0790 Gr. Ag.

Berechnet:	Gefunden:
35.41 % Ag.	35.50 % Ag.

Phenylbenzoësaures Kali.

$C_{13}\ H_9\ O_2\ K + H_2O.$

Man erhält dieses Salz leicht durch Wechselzersetzung des phenylbenzoësauren Baryums mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kali. Ich habe die Zersetzung so vorgenommen, dass ich aus einer Tropfbürette zu einer verdünnten, wässrigen Lösung des Baryumsalzes tropfenweise eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kali zugesetzt habe, bis kein schwefels. Baryt

mehr gefällt wurde. Die ziemlich concentrirte Lösung schied über Schwefelsäure eine reichliche Menge von kleinen, wasserhellen, nadelförmigen Krystallen ab.

Analyse des Kaliumsalzes.

0,2045 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 120°, 0.0140 Gr. H_2O gleich 6.845 %, gleich 1 Molec., 0,1905 Gr. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.0316. Gr. schwefelsaures Kali.

Gefunden:	Berechnet:
16. 53 % K.	16. 52 % K.

Phenylbenzoësaurer-Aethyläther.

$$C_6H_4.CO.OC_2H_5$$
$$\vert$$
$$C_6H_5.$$

Bei der Darstellung des Phenylbenzoësäure-Aethyläthers habe ich nach der allgemein gebräuchlichen Methode verfahren, indem ich in die alkoholische Lösung der Säure getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet habe. Nach dem Austreiben der Salzsäure und der Destillation des Alkohols bleibt der neue Aether als gelbgefärbte, ölige Masse auf dem Boden des Kolbens zurück. Zu seiner vollständigen Reinigung habe ich denselben zur Entfernung der Salzsäure mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, und mehrere Male mit gewöhnlichem Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb der Phenylbenzoësäure-Aethyläther abermals in dem beschriebenen Zustande zurück. Es war derselbe nach vollständiger Entfernung des Wassers bei einer Temperatur von — 20° nicht fest zu erhalten, und habe ich denselben daher destillirt und nach der Destillation analysirt. Er siedet ohne Zersetzung bei 300—305°.

Eine Correktur des Siedepunktes konnte wegen Mangel an Substanz nicht vorgenommen werden.

Verbrennung des Aethers mit Kupferoxyd.

0.2500 Gr. Aether gaben 0.7280 Gr. CO_2 und 0.1490 Gr. H_2O.

0.7280 Gr. CO_2 = 0.19855 Gr. C.

0.1490 Gr. H_2O = 0.01656 Gr. H.

Folglich hat der Aether die empirische Formel

$$C_{15}H_{14}O_2.$$

Berechnet:	Gefunden:
79.6 % C.	79.42 % C.
6.2 % H.	6.62 % H.

Nitrophenylbenzoësäure.

Die Nitrophenylbenzoësäure bildet sich aus der Phenylbenzoësäure, wenn man dieselbe in kalte, rauchende Salpetersäure zu kleinen Portionen einträgt. Anfangs schwimmt sie als eine braune, ölige Substanz auf der rauchenden Salpetersäure, verschwindet aber sofort, wenn man die Salpetersäure gut umschüttelt. Die Einwirkung ist sehr heftig, sodass ich abkühlen musste, um eine zu energische Wirkung zu verhüten. Ist alle Phenylbenzoësäure eingetragen, so giesst man die klare Flüssigkeit in Wasser, worauf sich die Nitrosäure in einem colloidalen Zustande abscheidet und Tage lang in demselben verharrt.

Da eine solche Substanz schwer zu verarbeiten ist und mir keine Bürgschaft bezugs ihrer Reinheit bot, so habe ich sie mit kohlensaurem Baryt gekocht, um sie in ihr Baryumsalz zu verwandeln und auf diese Art zu reinigen. Aus dem umkrystallisirten Baryumsalz scheidet sie sich auf Zusatz von Salzsäure als eine weisse, pulverige Substanz ab. In Wasser ist die Nitrophenylbenzoësäure ganz unlöslich, leicht löslich hingegen in heissem Alkohol, aus welchem Lösungsmittel sie sich bei der freiwilligen Verdunstung in gut ausgebildeten Krystallen abscheidet. Ihr Schmelzpunkt wurde wiederholt bei 221 — 222 ° gefunden.

Herr Dr. Arzruni hatte die Güte diese Krystalle zu messen, und spreche ich demselben an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Messung.

Krystallsystem — monosymmetrisch.

a : b : c = 0.54748 : 1 : 0.37272.

β = 65 ° 30 $^1/_2$ '.

Beobachtete Flächen m = (110), c = (001), b = (100), p = (111). Krystalle flach nach b.

Normalenwinkel.

	Gem.	Ber.
m : m	52 ° 58'	52 ° 58'
× m : b	63 31	
× m : c	68 13	
× p : c	37 49	
p : m	30 12	30. 24.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, gegen (001) unter 42° im stumpfen Winkel β geneigt.

Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd.

0.1640 Gr. gaben 0.3850 Gr. CO_2 gleich 0.10500 Gr. C.
0.1640 Gr. gaben 0.0625 Gr. H_2O gleich 0.006944 Gr. H.

Berechnet:	Gefunden:
64.190 % C.	64.03 % C.
4. 11 % H.	4.23 % H.

Die Analyse ergab für die Säure die Formel

$C_{13}\ H_9\ (NO_2)\ O_2$.

Baryumsalz.

$C_{26}\ H_{16}\ (NO_2)_2\ Ba$.

Es wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhalten. In Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt daraus bei der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure in schönen, warzenförmigen Aggregaten, welche ohne Krystallwasser krystallisiren.

Baryum-Bestimmung.

0.2380 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.0885 Gr. schwefelsauren Baryt. Gleich 0.052036 Gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
22.061 % Ba.	21.863 % Ba.

Calciumsalz.

$C_{26}\ H_{16}\ (NO_2)_2\ Ca$.

Das Calciumsalz wurde auf dieselbe Weise wie das Baryumsalz gewonnen und zeigt mit demselben ganz analoge Eigenschaften. In Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt bei der freiwilligen Verdunstung in kleinen Warzen ohne Krystallwassergehalt.

Calcium-Bestimmung.

0.2235 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.0605 Gr. schwefelsauren Kalk, gleich 0.017830 Gr. Ca.

Berechnet:	Gefunden:
7.63 % Ca.	7.509 % Ca.

Verhalten der Phenylbenzoësäure gegen Oxydationsmittel.

Um das Verhalten der Phenylbenzoësäure bei der Oxydation zu studiren, wurde ein Gramm Säure mit 7 Gr. saurem chromsauren Kali, 10 Gramm concentrirter roher Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war, am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt. Schon bei gelinder Wärme erfolgte heftige Einwirkung, die durch Kochen beschleunigt wurde. Nach kurzer Zeit hörte die Einwirkung ganz auf, und es setzte sich an die Oberfläche der Flüssigkeit eine harte, hautartige Masse ab, welche von dem fast verbrauchten Oxydationsgemisch nicht weiter angegriffen wurde. Ich filtrirte dieselbe von der Flüssigkeit ab, wusch sie gut mit kaltem Wasser aus, pulverisirte dieselbe dann in einem kleinen Porzellanmörser und versuchte sie durch Kochen mit Sodalösung in das Natriumsalz überzuführen, welches jedoch erfolglos blieb. Herr Prof. Fittig rieth mir, die pulverisirte Masse mit mässig verdünnter Salzsäure einige Zeit zu kochen. Nach Verlauf mehrerer Stunden war sie zersetzt, und es schied sich ein weisses Pulver ab, während die Salzsäure eine intensiv grüne Färbung annahm. Das Pulver wurde, da es in siedendem Wasser löslich war, zwei bis drei Mal umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt der Phenylbenzoësäure. Es muss sich somit ein Theil derselben mit dem Chromoxyd zu einem Chromoxydsalz der Phenylbenzoësäure verbunden haben, welches von der fast verbrauchten Oxydationsmischung nicht weiter zersetzt wurde. Ich wiederholte diesen Versuch, setzte nun aber auf ein Gramm Phenylbenzoësäure 20 Gramm saures chromsaures Kali, 25 Gramm rohe concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war, und kochte am aufwärts gerichteten Kühler.

Es bildete sich dieses Chromoxydsalz nochmals, wurde nun aber von der überschüssigen Oxydationsmischung zersetzt. Nach einiger Zeit war die ganze Masse verschwunden und es blieb eine vollständig klare Flüssigkeit beim Erkalten zurück. Es entwickelte sich viel Kohlensäure, welche mit Kalkwasser nachgewiesen wurde. Die grüne Flüssigkeit habe ich auf das dreifache Volumen Wasser verdünnt und abdestillirt. Das Destillat reagirte vollständig neutral. Die rückständige grüne Chromlösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher aber bei der

Destillation keinen Rückstand hinterliess. Es ist also vollständige Zersetzung der Phenylbenzoësäure zu Kohlensäure und Wasser eingetreten, ohne Bildung eines Zwischenproduktes.

Der chemische Prozess liesse sich durch folgende Formel veranschaulichen:

$$\left.\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ C_6\ H_4\ COOH \end{matrix}\right\} + 14\,O = C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 5CO_2 + 2H_2O.$$

$$C_6\ H_4 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 15\ O = 8CO_2 + 3H_2O.$$

Verhalten der Phenylbenzoësäure gegen Chamäleonlösung.

Zur Ausführung dieses Versuches wurde die Säure in das Kaliumsalz übergeführt. Ich liess auf 1 Gramm Säure, welche in wenig Wasser aufgenommen wurde, acht Gramm übermangansaures Kali einwirken. Nachdem ich das Gemisch wohl acht Tage warm gehalten hatte, war immer noch keine sichtbare Einwirkung wahrzunehmen. Das überschüssige Chamäleon nahm ich mit einigen Tropfen Alkohol fort. Die aus dem Filtrat ausgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt 111 ° und war unveränderte Phenylbenzoësäure. Die Säure ist also gegen schwache Oxydationsmittel beständig.

Verhalten der Phenylbenzoësäure gegen verdünnte Salpetersäure.

Beim Erhitzen der Phenylbenzoësäure mit verdünnter Salpetersäure — 1 Vol. HNO_3 und drei Vol. H_2O — am Rückflusskühler war keine Reaktion wahrzunehmen. Das Entweichen von Kohlensäure konnte ich trotz wiederholter Versuche mit den gewöhnlichen Reagentien nicht constatiren. Die Säure schwamm als eine ölige Schicht auf der verdünnten Salpetersäure ohne sich zu verändern. Nachdem ich noch einige Tage anhaltend gekocht hatte, filtrirte ich ab, dampfte das Filtrat ein, bekam aber dabei keinen Rückstand. Die feste Säure wurde umkrystallisirt und ergab sich als Phenylbenzoësäure, nebst einer kleinen Menge einer Nitrophenylbenzoësäure, welche ich wegen Mangel an Substanz nicht weiter untersucht habe.

Verhalten der Phenylbenzoësäure gegen schmelzendes Kalihydrat.

Den Rest meines phenylbenzoësauren Kaliums, etwa 6 — 7 Gramm, habe ich in einem Silbertiegel mit Kalihydrat weiter geschmolzen. Anfangs schwimmt das Kaliumsalz auf dem flüssigen Kalihydrat als ölige Schicht und scheint sich schwer damit verbinden zu wollen. Erwärmt man vorsichtig weiter, so tritt plötzlich heftige Reaktion ein, bei der sich reichlich Dämpfe entwickeln. Diese besitzen den charakteristischen Geruch des Diphenyls und war Letzteres hierdurch leicht zu erkennen. Nachdem das Auftreten der Dämpfe nicht mehr wahrgenommen werden konnte, wurde der Prozess als beendet angesehen. Die rückständige Masse habe ich in Wasser gelöst und mit Salzsäure soweit neutralisirt, dass sie abfiltrirt werden konnte. Das klare Filtrat gab auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure keinen Niederschlag, wohl aber eine heftige Kohlensäure-Entwicklung. Darnach hatte sich die Phenylbenzoësäure in Diphenyl und Kohlensäure gespalten, und liesse sich dieser Prozess durch folgende Formel wiedergeben:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4\,COOH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + CO_2.$$

Schlussbetrachtung.

Die in vorliegender Arbeit gesammelten Resultate berechtigen zu der Annahme, dass der Phenylbenzoësäure aus Phenathren die Ortho-Stellung, d. h. die Stellung 1 : 2 zukommt.

Obgleich es mir nicht gelungen ist, die Phtalsäure selbst zu isoliren und somit den direkten Beweis ihrer Bildung zu liefern, welches bei der leichten Oxydirbarkeit der Phtalsäure zu Kohlensäure und Wasser überhaupt schwer halten wird, so sprechen doch alle Thatsachen für diese Annahme. Ich habe schon vorher erwähnt, dass das Diphenylenketon bei der Oxydation unter Abspaltung von Kohlensäure Benzoësäure geliefert habe. Ebenso habe ich bei der Oxydation der Phenylbenzoësäure mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure darauf aufmerksam gemacht, dass sich die Säure, ohne Zwischenprodukt zu bilden, glatt in Kohlensäure und Wasser zerlegt habe. Gesetzt es hätte die Phenylbenzoë-

säure Meta oder Para-Stellung gehabt, so müsste sich bei ihrer Oxydation auch die der Stellung entsprechende Säure, also Isophtalsäure oder Terephtalsäure gebildet haben, welche in dem Oxydationsgemisch hätten zurückbleiben müssen, da diese Säuren selbst bei Tage langem Stehen und Kochen mit oxydirenden Agentien nicht wesentlich verändert werden. Eine Bildung dieser Art hat aber nicht stattgefunden, wie die nähere Untersuchung, welche ich bei den Oxydationsprodukten der Phenylbenzoësäure beschrieben habe, gezeigt hat.

Fittig und Doebener haben aus dem Monocyandiphenyl eine Monocarbonsäure des Diphenyls erhalten, bei welcher es mit Sicherheit festgestellt worden ist, dass dieser Säure die Para-Stellung zukommt, da sie bei der Oxydation die Terephtalsäure lieferte. Sie unterscheidet sich in allen ihren Eigenschaften wesentlich von der aus dem Phenanthren erhaltenen Diphenylmonocarbonsäure. Sie schmilzt bei 218—219°, sublimirt in schönen glänzenden Nadeln, und ist aus verdünntem Alkohol in Zoll langen Nadeln zu erhalten. Dieses Verhalten charakterisirt dieselbe so sehr, dass sie mit der aus Phenanthren erhaltenen Diphenylmonocarbonsäure nicht wohl zu verwechseln ist.

Hoffentlich wird es weiteren Bemühungen gelingen, auch die dritte isomere Phenylbenzoësäure zu isoliren, bei deren Kenntniss dann wohl ein klares Bild über die Isomerieverhältnisse der Diphenylgruppe zu Tage treten wird, welche von der Keculé'schen Theorie vorausgesagt, nur noch experimentell zu bestätigen wären.

Ueber das

Diphenylenmethan.

Da das Phenanthren in naher Beziehung zu dem Diphenylenmethan steht, und nach der von Fittig zuerst veröffentlichten Methode aus demselben leicht zu gewinnen ist, habe ich dasselbe auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Fittig in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Ich verfolgte hierbei den Zweck, die Identität des Diphenylenmethans mit dem aus dem Steinkohlentheeröl isolirten Fluoren nachzuweisen und werde daher die von Barbier aus diesem Kohlenwasserstoff erhaltenen Verbindungen mit den meinigen vergleichen.

Das Fluoren wurde von Berthelot zuerst aus den Destillationsprodukten des Steinkohlentheers abgeschieden, und von demselben seiner fluorescirenden Eigenschaften wegen mit dem Namen Fluoren bezeichnet. Er veröffentlichte hierüber in den „Annales de Chimie et de Physique 4e série, t. XII p. 222“ eine kurze Arbeit. Viele Jahre lang war kein Chemiker auf diesen Gegenstand zurückgekommen, bis vor kurzer Zeit eine ausführliche Arbeit Barbier's über diesen Körper in den Annales de Chimie et de Physique 5me série Avril 1876, erschien. Unterdessen war es Fittig bei seinen Arbeiten über das Phenanthren gelungen, eine synthetische Darstellungsmethode für das Diphenylenmethan aufzufinden, welche er in den Berl. Berichten B. 6. 187 mittheilte. Später hat Gräbe aus dem Diphenylmethan durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure ein Diphenylenmethan erhalten. Ueber die näheren Untersuchungen dieses Kohlenwasserstoffs berichtet er in den Annalen 174. 194.

Ehe ich zu der Beschreibung meiner Verbindungen übergehe, erachte ich es für nothwendig, die von Barbier erhaltenen Verbindungen des Fluorens an dieser Stelle kurz anzuführen.

Er giebt in seiner Arbeit an, bei der Gewinnung und Reinigung seines Fluorens nach der Methode Berthelots verfahren zu haben. Zu diesem Zwecke sammelte er die Destillationsprodukte, welche zwischen 280—340° übergingen und als Hauptbestandtheile Fluoren, Phenanthren und Anthracen enthielten. Die weitere Trennung vollzog er nach Angabe Berthelots. Er erhielt so schliesslich bei 300—320° ein Gemenge, welches in einer Kältemischung erstarrte, und zwischen Filtrirpapier ausgepresst, der fraktionirten Destillation unterworfen wurde. Nach wiederholter Fraktionirung isolirte er bei 305° ein Destillat, welches constant bei genanntem Siedepunkt siedete und sich als reines Fluoren erwies. Um ein ganz reines Material für seine weitere Verarbeitung zu gewinnen, stellte er die Pikrinsäure-Verbindung dar, reinigte dieselbe und regenerirte den Kohlenwasserstoff durch Zusatz von Ammoniak.

Nach seiner Angabe schmilzt das so gereinigte Fluoren bei 113 ° und siedet bei 305 °.

In heissem Alkohol und Benzin ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Blättchen. Für die Charakterisirung dieses Kohlenwasserstoffs hat er die Brom- und Nitroverbindungen, und andererseits auch die Oxydationsproducte studirt.

Barbier hat folgende Bromverbindungen des Fluorens erhalten und genauer beschrieben:

1) Fluorène bibromé,
2) „ tribromé.
3) „ tétrabromé,
4) Bromure de fluorène monobromé.

Ebenso beschreibt er ein Mono- und Dinitrofluoren, und hat bei der Oxydation dieses Körpers nach seiner Angabe neben Diphenylenketon Fluorenchinon erhalten.

Herr Prof. Fittig rieth mir, diese Versuche von Barbier mit meinem reinen Diphenylenmethan zu wiederholen, um die Verschiedenheit oder Identität beider Kohlenwasserstoffe festzustellen.

Schon bei Gelegenheit der Untersuchungen über das Diphenylenketon veröffentlichte Fittig eine kurze Notiz, wie man das Diphenylenketon mit Leichtigkeit und fast quantitativer Schärfe in den Kohlenwasserstoff „Diphenylenmethan“ überführen könne. Diese Methode Fittig's habe ich befolgt und gefunden, dass dieselbe auch für die Darstellung grösserer Mengen des reinen Kohlenwasserstoffs zweckmässig ist. Ich habe, vom Phenanthren ausgehend, zuerst das Diphenylenketon rein dargestellt, und nach Angabe Fittig's mit Zinkstaub in einer zweischenklich gebogenen Röhre abdestillirt. Es geht zuerst ein fast farbloses Oel über, dem sich aber bald ein rother Körper beimengt, und welches in dem vorderen Theil der Röhre erstarrt.

Da ich sah, dass die Quantität des rothen Körpers mit dem Steigen der Temperatur zunehme, liess ich die Einwirkung bei niederer Temperatur vor sich gehen. Es destillirte hierbei unzersetztes Diphenylenketon ab, welches nachher von dem Diphenylenmethan nicht leicht vollständig zu trennen war. Ich halte es daher für zweckmässiger, die Bildung des rothen Körpers ruhig geschehen zu lassen, da derselbe nachher durch Destillation leicht von dem Diphenylenmethan zu trennen ist, und keine weiteren Schwierigkeiten bietet.

Das Rohdestillat wurde drei bis vier Mal aus Alkohol umkrystallisirt und dann fraktionirt destillirt. Ich fand bei wiederholten Bestimmungen den Siedepunkt nie höher als 294—295° (Thermometer bis 210° in Dampf), welches Resultat von der Angabe Barbier's bedeutend abweicht. Es destillirte jedesmal die ganze Menge, wohl 9—10 Gr. zwischen 294—295° über. Auch Gräbe giebt den Siedepunkt des Fluorens 305° an, und glaube ich, dass die Abweichung in der Bestimmung des Siedepunktes nur daran liegt, dass das von genannten Chemikern angewandte Material nicht absolut rein war, sondern noch andere Körper beigemengt enthielt.

Bei der Destillation konnte man die schöne blaue Fluoreszenz an den engen Wandungen des Destillationskölbchens deutlich wahrnehmen. Das Diphenylenmethan ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht löslich hingegen in heissem Alkohol, Aether und Benzol, aus welchen Lösungsmitteln es in farblosen Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 112—113°. Die Angaben von Barbier und Gräbe stimmen hiermit überein.

Um sicher zu entscheiden, ob der so erhaltene Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung des Fluorens entsprach, habe ich eine Analyse davon ausgeführt, welche die Annahme bestätigte und folgendes Resultat ergab:

Verbrennung mit Kupferoxyd:

0.2780 Gr. gaben 0.9550 Gr. CO_2 gleich 0.26045 Gr. C = 93.687 %.
0.2780 Gr. gaben 0.1505 Gr. H_2O gleich 0.01672 Gr. H = 6.02 %.

Formel des Fluorens:

$C_{13}H_{10}$.

Berechnet:	Gefunden:
93.97 % C.	93.687 % C.
6.02 % H.	6.02 % H.

Folglich kommt dem Diphenylenmethan die Formel $C_{13}H_{10}$ zu.

Diphenylenmethan - Pikrinsäure.

($C_{13}H_{10} + C_6H_3(NO_2)_3O$.)

Ich habe bei der Darstellung dieser Verbindungen mich genau an die Angaben von Barbier gehalten, indem ich die theoretisch berechneten Portionen von Diphenylenmethan und Pikrinsäure, beide in Aether gelöst, zusammengebracht habe. Diese Pikrinsäure-Verbindung ist sehr leicht löslich und scheidet sich erst bei der Verdunstung des Aethers ab. Sie gehört zu den wenig

beständigen Pikrinsäure-Verbindungen dieser Reihe. Aus Aether krystallisirt sie in langen, röthlich-braun gefärbten, compakten Nadeln, welche den Schmelzpunkt 79—80° zeigen. Barbier giebt den Schmelzpunkt 80—82° an.

Die Analyse ergab hierfür folgende Werthe:

Analyse:

0.4920 Gr. Diphenylenmethan-Pikrinsäure gaben 0.200 Gr. Kohlenwasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
0.208 Gr.	0.200 Gr.

Dibromdiphenylenmethan.

C_{13} H_8 Br_2.

Von den vier verschiedenen Bromverbindungen, welche Barbier aus dem Fluoren erhielt, scheint das Dibromfluoren die am besten charakterisirte zu sein. Ein Gramm Diphenylenmethan wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und in diese Lösung tropfenweise die theor. berechnete Menge Brom eingetragen. Es findet unter Freiwerden vom Bromwasserstoffsäure eine energische Einwirkung statt. Nachdem die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure aufhörte, wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Es restirt eine röthlich gefärbte harte Substanz, der ein gelb gefärbtes Oel anhaftet. Um dieses davon zu trennen wurde der Rückstand nach Angabe von Barbier mit Aether extrahirt, wobei das Oel in Lösung geht, während der grösste Theil der festen Bromverbindung zurückbleibt. Die rückständige Masse wurde wiederholt aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Bei der freiwilligen Verdunstung schieden sich völlig farblose tafelförmige Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt 162—163° zeigten. Nach Barbier liegt der Schmelzpunkt des Dibromfluorens bei 166—167°.

Neben dieser Verbindung und der öligen Substanz hatte sich noch ein drittes Produkt gebildet, welches aus Schwefelkohlenstoff in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirte. Ich fand den Schmelzpunkt dieser Nadeln bei 181°, wobei sie sich jedoch zersetzten. Barbier erwähnt in seiner Arbeit das Entstehen dieser Verbindung nicht, er hat daher die Bildung dieser Bromverbindung wahrscheinlich nicht wahrgenommen. Ich habe die ölige Masse und auch die bei 181° schmelzende Bromverbindung nicht untersucht, da sie mir in zu minimaler Menge zu Gebote standen.

Die mit der tafelförmigen Verbindung ausgeführte Brombestimmung ergab Zahlen, welche für die Formel des Dibromfluorens passen.

Brombestimmung.

0.2155 Gr. bei 100° getrocknetes Diphenylenmethan gaben 0.2495 Gr. Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
49.444 % Br.	49.257 % Br.

Messung.

Herr Dr. Arzruni hatte die Güte diese Krystalle zu messen.

Krystallsystem — monosymmetrisch.

$a : b : c = 0.5625 : 1 : 0.6974$

$\beta = 78° 21'$.

Beobachtete Formen: m = (110), c = (001), q = (011), b = (010).

Normalenwinkel.

	Gemessen:	Berechnet:
× m : m	57° 42′	
× m : c	79 48½	
× q : c	34 20	
q : q	111 37	111° 20′
q : m vorn	65 10	65 16½
q : m hinten	82 59	82 45½
m : b	60 0	61 9.

Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene (010).

Das Krystallsystem auch durch das optische Verhalten erkannt.

Vergleicht man diese Resultate mit der von Barbier publicirten Untersuchung der Krystalle des Dibromfluorens, so sieht man, dass krystallographische Identität nicht vorhanden ist. Die Barbier'schen Krystalle gehören allerdings auch dem monosymmetrischen System an, aber ihre Form und die meiner Krystalle sind nicht auf einander zurückzuführen.

Ein direkter Vergleich der Verbindung von Barbier mit der meinigen schien unter diesen Verhältnissen sehr wünschenswerth und dieser wurde dadurch möglich, dass Herr Dr. Arzruni die Freundlichkeit hatte, sich einige der von Barbier selbst dargestellten Krystalle zu verschaffen. Diese besassen in der That

die von Barbier angegebene Form, aber als sie noch einmal in Schwefelkohlenstoff aufgelöst wurden, schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle ab, welche ganz wie die meinigen aussahen und nach den von Herrn Arzruni ausgeführten Bestimmungen auch durchaus dieselbe Form hatten. Sie waren ganz farblos und durchsichtig, während die ursprünglichen Krystalle von Barbier gelblich waren. Aus der Mutterlauge von dieser ersten Krystallisation schied sich beim freiwilligen Verdunsten ein grosser Krystall ab, der gelblich war und die von Barbier angegebene Form besass. Dann folgten wieder farblose Krystalle von der Form der meinigen.

Danach scheint das Dibromfluoren dimorph zu sein und unter scheinbar gleichen Verhältnissen bald in der einen bald in der andern Form zu krystallisiren. An der Identität des Dibromdiphenylenmethans mit dem Dibromfluoren von Barbier ist danach wohl kein Zweifel mehr möglich.

Dinitrodiphenylenmethan.

$C_{13}H_8(NO_2)_2$.

Ich stellte das Dinitrodiphenylenmethan dar, indem ich in gleiche Theile rauchender Salpetersäure und Eisessig den Kohlenwasserstoff zu kleinen Portionen eintrug, wobei heftige Einwirkung erfolgte. Unter oftmaligem Umschütten blieb das Kölbchen zwölf Stunden stehen. Dann goss ich die Masse in Wasser, worauf sich das ganze Dinitrofluoren ausschied und abfiltrirt wurde. Da mir der von Barbier eingeschlagene Weg, das Dinitrofluoren aus Nitrobenzol umzukrystallisiren, nicht geeignet erschien, habe ich das Dinitrodiphenylenmethan aus Eisessig umkrystallisirt. In Eisessig ist es ziemlich leicht löslich und erhält man nach wiederholter Krystallisation vollständig farblose Nädelchen, welche bei 199—201° schmelzen. In Alkohol ist es sehr schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen glänzenden Spiessen, welche denselben Schmelzpunkt zeigten.

Verbrennung mit Cu O.

1) 0.1835 Gr. gaben 0.4085 Gr. CO_2, gleich 0.1114 Gr. C.
   0.1835 Gr. 0.0540 Gr. H_2O, gleich 0.00600 Gr. H.
2) 0.1735 Gr. gaben 0.3870 Gr. CO_2, gleich 0.10554 Gr. C.
   0.1735 Gr. gaben 0.0510 Gr. H_2O, gleich 0 005666 Gr. H.

Berechnet:	Gefunden:
1) 60.941 % C.	60.709 % C.
3.125 % H.	3.270 % H.
2) 60. 94 % C.	60. 83 % C.
3. 12 % H.	3. 26 % H.

Verhalten des Diphenylenmethans beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure.

Beim Kochen von verdünnter Salpetersäure (1 Theil HNO_3 und 3 Theile H_2O) mit dem Kohlenwasserstoff am Rückflusskühler tritt eine sehr heftige Reaktion ein, sodass das rothbraune Oel, welches auf der verdünnten Salpetersäure schwimmt, aus dem Kühlrohr herausgeschleudert werden kann. Bei der Einwirkung wurde viel Untersalpetersäure frei. Bei längerem Kochen wirkt die verd. HNO_3 auf dieses Oel weiter ein. Nachdem man mehrere Stunden anhaltend gekocht hat, verwandelt sich das Oel, unter stetem Freiwerden von Untersalpetersäure, in eine harte, gelbe Masse. Diese wurde abfiltrirt und gut ausgewaschen, und nachdem sie pulverisirt worden war, aus Alkohol umkrystallisirt, worin sie leicht löslich ist.

Aus übersättigter Lösung scheidet diese Verbindung, die auch ein Dinitrodiphenylenmethan ist, sich als gelbe, flockige Masse aus; aus verdünntem Alkohol und Eisessig in Form kleiner, hellgelbgefärbter Nädelchen, welche auch beim Sublimiren der Verbindung entstehen.

Ich fand den Schmelzpunkt bei 210 — 212 Grad.

Verbrennung der Nitroverbindung mit Kupferoxyd.

I.

0.1955 Gr. gaben 0.4355 Gr. CO_2, gleich 0.11877 Gr. C.
0.1955 Gr. gaben 0.0555 Gr. H_2O, gleich 0.006166 Gr. H.

Berechnet:	Gefunden:
60. 94 % C.	60. 75 % C.
3.125 % H.	3.153 % H.

II.

0.1420 Gr. gaben 0.3160 Gr. CO_2, gleich 0.08618 Gr. C.
0.1420 Gr. gaben 0.04100 Gr. H_2O, gleich 0.004555 Gr. H.

Berechnet:	Gefunden:
60. 94 % C.	60. 69 % C.
3.125 % H.	3.207 % H.

Die Analyse ergab für diese Nitroverbindung die Formel C_{13} H_8 $(NO_2)_2$, welche für Dinitrofluoren passt.

Barbier hat bei der Einwirkung von verd. HNO_3 auf Fluoren ein Mononitrofluoren erhalten, welches sich aus den Lösungsmitteln als rothes Pulver absetzen soll. Ich habe dieses Mononitrofluoren nicht erhalten können, da die Einwirkung von verd. HNO_3 in der Kochhitze zu energisch war und ein Dinitrofluoren lieferte, wie die ausgeführten Analysen zeigen. Es hat ganz andere Eigenschaften, als das vorher beschriebene Dinitrodiphenylenmethan, und muss mit demselben isomer sein.

Verhalten des Diphenylenmethans bei der Oxydation.

Bei der Ausführung des Oxydationsversuches, welcher von Barbier genau beschrieben worden ist, habe ich mich streng an seine Angaben gehalten.

Ein Gramm Diphenylenmethan wurde in der drei- bis vierfachen Menge Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung setzte ich tropfenweise eine Lösung von zwei Gramm krystallisirter Chromsäure, welche in wenig Eisessig aufgenommen war. Die Einwirkung war hierbei nicht so sehr heftig, wie von Barbier angegeben wird. Die grüne Chromsäurelösung wurde in Wasser gegossen, worauf sich eine schwammige Masse ausschied, welche ich aus Alkohol umkrystallisirte. Sie erwies sich als unangegriffener Kohlenwasserstoff. Aus den alkoholischen Mutterlaugen erhielt ich eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 83° schmilzt und alle sonstigen Eigenschaften des Diphenylenketons zeigte.

Der Kohlenwasserstoff verhält sich also gegen Oxydationsmittel sehr beständig und wird auch nur schwer zu Diphenylenketon oxydirt. Barbier giebt an, auf die beschriebene Weise neben Diphenylenketon Fluorenchinon erhalten zu haben, Gräbe, dass er mit seinem Kohlenwasserstoffe kein Fluorenchinon erhalten, sondern dass der Kohlenwasserstoff nur schwer zu oxydiren sei, und bei der Oxydation in kleiner Menge Diphenylenketon liefere. Das von Barbier beschriebene Fluorenchinon,

dessen Bildung unwahrscheinlich ist, wird gewiss von einer Verunreinigung des angewandten Materials herrühren, da ich mit dem reinen Kohlenwasserstoffe keine Chinonbildung habe wahrnehmen können.

Schlussbetrachtung.

Obgleich nun die Versuche, welche ich mit dem reinen Diphenylenmethan vorgenommen habe, nicht alle in direkten Einklang mit den Resultaten von Barbier zu bringen sind, so unterliegt es doch wohl keinem Zweifel, dass das Diphenylenmethan mit dem Fluoren aus Steinkohlentheeröl identisch und nicht isomer ist. Die kleinen Abweichungen, welche in den verschiedenen Verbindungen zu Tage treten, werden gewiss davon herrühren, dass es Barbier nicht gelungen ist, ein absolut reines Material aus den theerigen Produkten zu isoliren. In allen von ihm beschriebenen Verbindungen ist die Aehnlichkeit mit den von mir aus dem reinen Kohlenwasserstoff erhaltenen nicht zu leugnen, wenn auch kleine Unterschiede vorhanden sind.

Gräbe, welcher sein Diphenylenmethan aus dem Diphenylmethan durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure dargestellt hat, giebt ebenfalls an, dass er die grösste Aehnlichkeit und in vielen Punkten sogar vollständige Uebereinstimmung mit den von Barbier erhaltenen Resultaten gefunden habe, was für die Entscheidung der Frage der Identität des Fluorens mit dem Diphenylenmethan um so wichtiger ist, da er angiebt, dass sein Kohlenwasserstoff mit dem von Fittig dargestellten Diphenylenmethan identisch sei.

Da sich diese drei Kohlenwasserstoffe als identisch erwiesen haben, so muss ihnen auch dieselbe Constitutionsformel zu Grunde liegen. Für das Diphenylemnethan aus Phenanthren steht sie fest und wird von den Chemikern allgemein als $\begin{matrix} C_6\ H_4 \\ C_6\ H_4 \end{matrix} > CH_2$ angenommen. Das Fluoren ist aber Diphenylenmethan und kann daher nicht die von Barbier angegebene Formel $C\ (C_6\ H_5)_2$ haben.